

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109308

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
B01D 71/02
C30B 25/18
C30B 29/36
C30B 29/66
C30B 33/02

(21)Application number : 10-282214

(71)Applicant : JAPAN FINE CERAMICS CENTER

(22)Date of filing : 05.10.1998

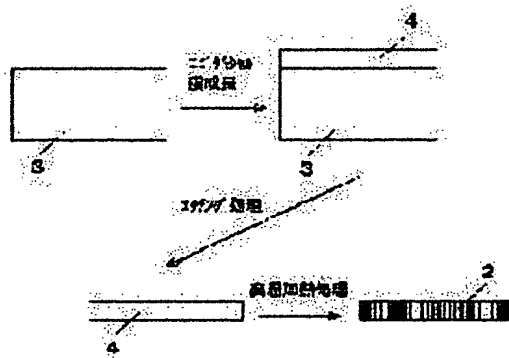
(72)Inventor : TANI YUKARI
SHIBATA NORIYOSHI
KUSUNOKI MICHIKO

(54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively produce a self-sustained carbon nanotube membrane having a large are and a carbon nanotube membrane having various surface shapes.

SOLUTION: A thin silicon carbide single crystal film 4 is formed on a silicon wafer 3 by the epitaxial growth of a silicon carbide crystal. The silicon wafer 3 is then etched by immersion in an etching solution to separate the thin silicon carbide single crystal film 4 from the wafer 3 and the thin silicon carbide single crystal film 4 is converted into the objective carbon nanotube membrane 2 by heating to a high temperature in vacuum containing a trace amount of oxygen or in an oxygen-containing inert gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-109308

(P 2000-109308A)

(43)公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード ⁷ (参考)
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101 F 4D006
B01D 71/02	500	B01D 71/02	500 4G046
C30B 25/18		C30B 25/18	4G077
29/36		29/36	A
29/66		29/66	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-282214

(22)出願日 平成10年10月5日(1998.10.5)

(71)出願人 000173522

財団法人ファインセラミックスセンター
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号

(72)発明者 谷 由加里

愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
財団法人ファインセラミックスセンター
内

(72)発明者 柴田 典義

愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
財団法人ファインセラミックスセンター
内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

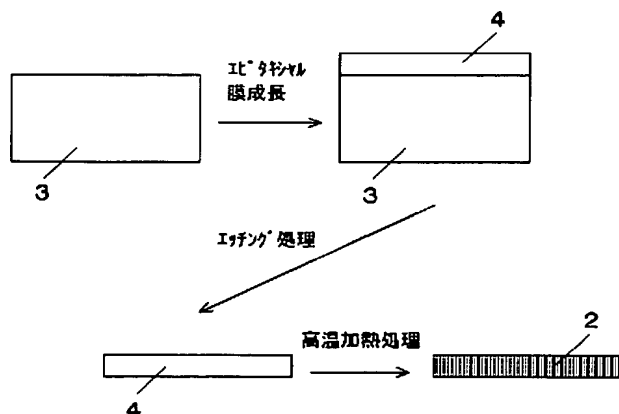
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブ膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 自立しており、かつ大面積のカーボンナノチューブ膜および多様な表面形状を有するカーボンナノチューブ膜を安価に製造可能な、カーボンナノチューブ膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 シリコンウェハ3上に、炭化ケイ素結晶をエピタキシャル成長させることにより炭化ケイ素単結晶薄膜4を形成させ、次いで、上記炭化ケイ素単結晶薄膜4が形成された上記シリコンウェハ3を腐食液に浸すエッチング処理により上記炭化ケイ素単結晶薄膜4を上記シリコンウェハ3から分離し、さらに、微量酸素を含む真空中あるいは酸素を含む不活性ガス中において上記炭化ケイ素単結晶薄膜4を高温に加熱する高温加熱処理により、上記炭化ケイ素単結晶薄膜4をカーボンナノチューブ膜2に変換する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン単結晶基板上に、炭化ケイ素結晶をエピタキシャル成長させることにより炭化ケイ素単結晶薄膜を形成させ、

次いで、上記炭化ケイ素単結晶薄膜が形成された上記シリコン単結晶基板を腐食液に浸すエッチング処理により上記炭化ケイ素単結晶薄膜を上記シリコン単結晶基板から分離し、

さらに、微量酸素を含む真空中あるいは酸素を含む不活性ガス中において上記炭化ケイ素単結晶薄膜を高温に加熱する高温加熱処理により、上記炭化ケイ素単結晶薄膜からカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とするカーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2】 上記シリコン単結晶基板は SOI 構造を有することを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 3】 上記炭化ケイ素単結晶薄膜が形成される上記シリコン単結晶基板の表面には、あらかじめ微細な凹凸形状が形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配向した多数本のカーボンナノチューブから構成されるカーボンナノチューブ膜の製造方法に関し、特に、下地層から分離された（すなわち、自立した）カーボンナノチューブ膜を製造する方法に関する。本発明は、電子放出源およびガス分離膜用のカーボンナノチューブ膜を製造する方法として好適である。

【0002】

【従来の技術】炭素原子が筒状に配列した構造で寸法が数 nm から十数 nm のものはカーボンナノチューブと呼ばれ、飯島澄男により 1991 年に発見された（Nature, 354 (1991) 56-58.）。カーボンナノチューブを製造する方法として、グラファイト電極をアーク放電する方法、炭化水素を気相熱分解する方法、グラファイトをレーザーで昇華する方法などが広く用いられている。しかしこれらの方法では生成したグラファイトの「すす」からナノチューブを分離する必要がある膜形状を作成することはできなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、出願人は先に、配向した多数本のカーボンナノチューブからなる「カーボンナノチューブ膜」を製造する方法として、炭化ケイ素単結晶を真空中で高温加熱する方法を発明し、この方法に関して特許出願を行っている（特願平 9-87518 号）。この出願におけるカーボンナノチューブ膜の製造方法の概略を図 4 に示す。図 4 において、1 は炭化ケイ素単結晶であり、これを微量の酸素を含む真空中で 1000℃～2000℃の高温に加熱すると、炭化ケイ素

単結晶 1 の表面部分に、配向したカーボンナノチューブが密に形成されたカーボンナノチューブ膜 2 が形成される。

【0004】しかし、上記のカーボンナノチューブ膜の製造方法は、生成したカーボンナノチューブ膜を下地の炭化ケイ素単結晶から分離することが困難であるので、電子放出源あるいはガス分離膜として使用するためのカーボンナノチューブ膜を製造する方法としては不都合な場合がある。また、炭化ケイ素単結晶は高価であるため、大面積なカーボンナノチューブ膜を安価に製造できないという問題点があった。さらに、上記製造方法によると、生成するカーボンナノチューブ膜の表面は平坦であるため、このカーボンナノチューブ膜を電子放出源として用いる場合の放出効率が低い。

【0005】そこで本発明の目的は、上述した従来法の欠点をなくし、自立しており、かつ大面積のカーボンナノチューブ膜および多様な表面形状を有するカーボンナノチューブ膜を安価に製造可能な、カーボンナノチューブ膜の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項 1 記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法は、シリコン単結晶基板上に、炭化ケイ素結晶をエピタキシャル成長させることにより炭化ケイ素単結晶薄膜を形成させ、次いで、上記炭化ケイ素単結晶薄膜が形成された上記シリコン単結晶基板を腐食液に浸すエッチング処理により上記炭化ケイ素単結晶薄膜を上記シリコン単結晶基板から分離し、さらに、微量酸素を含む真空中あるいは酸素を含む不活性ガス中において上記炭化ケイ素単結晶薄膜を高温に加熱する高温加熱処理により、上記炭化ケイ素単結晶薄膜からカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする。

【0007】また、請求項 2 記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法は、請求項 1 記載の方法において、上記シリコン単結晶基板は SOI (Silicon on insulator) 構造を有することを特徴とする。

【0008】請求項 1 または 2 記載の方法によると、シリコンウェハまたは SOI 構造シリコン単結晶基板などの上に炭化ケイ素単結晶薄膜を形成した後、これを腐食液で処理して上記炭化ケイ素単結晶薄膜をシリコン単結晶基板から分離し、引き続く工程でこの分離された炭化ケイ素単結晶薄膜を高温加熱処理してカーボンナノチューブ膜化するので、自立したカーボンナノチューブ膜が得られる。

【0009】また、請求項 3 記載のカーボンナノチューブ膜の製造方法は、請求項 1 または 2 記載の方法において、上記炭化ケイ素単結晶薄膜が形成される上記シリコン単結晶基板の表面には、あらかじめ微細な凹凸形状が形成されていることを特徴とする。

【0010】請求項 3 記載の方法によると、あらかじめ

凹凸が形成されたシリコン単結晶基板の表面に炭化ケイ素単結晶薄膜を形成し、この炭化ケイ素単結晶薄膜からカーボンナノチューブ膜を形成させるので、表面に凹凸のある電子放出効率の高いカーボンナノチューブ膜を得ることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のカーボンナノチューブ膜の製造方法においては、第1の工程で、シリコン単結晶基板あるいはSOI構造シリコン単結晶基板の上に、分子線エビタキシー(MBE)法あるいは気相エビタキシー(VPE)法などによって炭化ケイ素薄膜を形成すると、シリコン単結晶基板表面のシリコン結晶の格子配列を引き継いで炭化ケイ素単結晶が成長するため、基板の結晶方位に配向した炭化ケイ素単結晶薄膜を形成させることができる。この炭化ケイ素単結晶薄膜の厚さは、成長時間などによって容易に制御することができる。また基板表面を意図的に凹凸加工しておく、この形状と相似な表面形状を炭化ケイ素薄膜の表面に付与できる。

【0012】第2の工程では、表面に炭化ケイ素単結晶薄膜が形成されたシリコン単結晶基板を腐食液に浸すことによりシリコン単結晶基板を選択的にエッチングし、これによりシリコン単結晶基板から分離された炭化ケイ素結晶の自立膜を得る。該第2の工程において使用する腐食液としては、シリコン単結晶基板がシリコンウェハである場合にはKOH、NaOH、HNO₃-HFなどの溶液を用いることができ、KOH溶液を用いることが好ましい。この腐食液に対して、シリコンウェハはエッチングされるが炭化ケイ素は全く反応しない。また、シリコン単結晶基板がSOI構造(表面シリコン層/埋め込み酸化層/シリコン単結晶基板)を有する場合には、腐食液としてNH₄F、HFなどの溶液を用いることができ、NH₄F溶液を用いることが好ましい。上記埋め込み酸化層(SiO₂からなる)は、NH₄Fなどの腐食液に対して選択的に高速でエッチングされるので、シリコン単結晶基板全体をエッチング除去する場合に比べて短時間で炭化ケイ素単結晶薄膜が分離され、この工程に要する時間を短縮することができる。

【0013】第3の工程では、分離した炭化ケイ素単結晶薄膜を微量の酸素を含む真空中で高温に加熱すると、Siが酸化されてSiOとして蒸発し、残ったCが筒状のカーボンナノチューブ構造をとって緻密に配列することにより、炭化ケイ素単結晶薄膜がカーボンナノチューブ膜に変換される。該第3の工程において、真空中の代わりに不活性ガス雰囲気中であっても、SiOが蒸発するので同様な作用がある。この高温加熱処理を微量の酸素を含む真空中で行う場合、その真空度及び加熱温度は、炭化ケイ素単結晶薄膜中からSiを除去可能な限りにおいて特に限定されない。好ましい真空度は10⁻¹~10⁻⁶Torr(より好ましくは10⁻⁴~10⁻¹Torr)

rr)の範囲であり、また、好ましい加熱温度は1200~2200℃(より好ましくは1400~2000℃)の範囲である。また、上記高温加熱処理を酸素を含む不活性ガス中で行う場合、一般に圧力1~760Torr(好ましくは10~760Torr)の下で行うことができ、加熱温度は1200~2200℃(好ましくは1400~2000℃)とすることができる。また、上記「酸素を含む不活性ガス」中における酸素の含有量は1~10⁻⁴体積%とすることができる。

【0014】上述した本発明の方法によれば、炭化ケイ素単結晶薄膜をシリコンウェハなどの上に形成し、この薄膜をシリコンウェハなどから分離した後に熱処理してカーボンナノチューブ膜化するので、従来法では製造できなかった自立膜が容易に製造できる。基板としては比較的安価であり入手しやすいシリコンウェハなどを用いることができ、また大面積のカーボンナノチューブ膜を製造することが可能である。さらに、電子放出効率が低いという問題点も、あらかじめ凹凸形状を付与したシリコン単結晶基板を用いることにより解決できる。

【0015】なお、本発明の製造方法によると、たとえば厚さ0.01~2μm(好ましくは0.025~0.6μm)、面積300cm²以上(好ましくは3cm²以上)のカーボンナノチューブ膜を得ることが可能である。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 実施例1の製造方法の概略を図1に示す。なお、実施例1で用いたシリコンウェハの表面(図1における上側面)は(111)面である。まず、シリコン単結晶基板シリコンウェハ3の表面に炭化ケイ素結晶をエビタキシャル成長させて炭化ケイ素単結晶薄膜4を形成する。すなわち、シリコンウェハ3を弗酸溶液に浸して自然酸化膜を除去し、次いでこのシリコンウェハ3をVPE反応炉に入れてC₂H₂雰囲気中で1000℃まで加熱した後にSiH₄Cl₂を供給した。C₂H₂およびSiH₄Cl₂の供給量はそれぞれ1.2SCCMとし、この他にキャリアガスとしてH₂を500SCCM供給した。10分間のSiH₄Cl₂供給により、厚さ約0.311μmの(111)面の炭化ケイ素単結晶薄膜が形成したことを、反射高速電子線回折および走査型電子顕微鏡観察により確認した。続いて、シリコンウェハ3および炭化ケイ素単結晶薄膜4からなる試料を70℃のKOH溶液に浸して50時間放置した。このエッチング処理によりシリコンウェハ3は溶け、炭化ケイ素単結晶薄膜4が残った。その後、残った炭化ケイ素単結晶薄膜4をグラファイト網ですくい取って高温炉に入れ、真空度0.01Paに排気しながら1700℃まで加熱し、この温度を60分間保った。この高温加熱処理により、炭化ケイ素単結晶薄膜4からカーボンナノチューブ膜2を

形成させた。このようにして製造した自立膜（カーボンナノチューブ膜2）を透過電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブの束が膜厚方向に密集して配列した連続膜であることが確認できた。

【0017】（実施例2）実施例2の製造方法の概略を図2に示す。この実施例では、シリコン単結晶基板として、シリコンウェハ3の一方の面に厚さ200nmの酸化シリコン層6を有し、その表面に厚さ30nmのシリコン単結晶層5を有するSOI構造基板を用いた。この基板の方位は（100）面を用いた。炭化ケイ素単結晶薄膜の形成は実施例1と同様の方法により、シリコン単結晶層5の表面に炭化ケイ素結晶をエピタキシャル成長させて（100）面の炭化ケイ素単結晶薄膜を形成させた。続いて、この試料をNH₄F溶液に浸して約5分間放置した。このエッチング処理により、まず酸化シリコン層6が溶けて炭化ケイ素単結晶薄膜4およびシリコン単結晶層5がシリコンウェハ3から分離し、次いでシリコン単結晶層5が溶けて炭化ケイ素単結晶薄膜4が残った。この炭化ケイ素単結晶薄膜4をすくい取って高温炉に入れ、実施例1と同様な条件で高温加熱処理を行ってカーボンナノチューブ膜2を得た。このようにして製造した自立膜（カーボンナノチューブ膜2）を透過電子顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブの束が斜め方向に配列した連続膜であることが確認できた。

【0018】（実施例3）実施例3の製造方法の概略を図3に示す。この実施例では、あらかじめ表面に凹凸加工を施したシリコン単結晶基板を用いた。基板としてシリコンウェハ3の（100）面にレジスト7を塗布し、光露光して1μm角のレジストが10μm間隔で縦横に並んだパターンを形成し、次いでこれをKOH溶液に浸した。その後レジストを除去すると、ピラミッド状の突起が10μm間隔で配列する凹凸構造がシリコンウェハ3の表面に形成された。上記構造を有するシリコンウェハ3を用いて、実施例1と同様に炭化ケイ素結晶をエピタキシャル成長させたところ、表面にピラミッド状の突起が配列した構造の炭化ケイ素単結晶薄膜4が形成されたことが走査電子顕微鏡により確認できた。引き続き工程は実施例1と同様に行った。このようにして製造した自立膜（カーボンナノチューブ膜2）を走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡で観察したところ、自立膜の表裏

ともにピラミッド状の突起が並んでおり、この突起を形成する膜の各斜面に対して垂直な方向にカーボンナノチューブの束が密集して配列した連続膜であることが確認できた。

【0019】なお、上記実施例1～3のいずれにおいても、TEMにより観察される限りにおいて、得られたカーボンナノチューブ膜にはカーボンナノチューブ以外の副生成物、即ちアモルファスカーボン、グラファイト及びフラーレン等はみられなかった。また、上記実施例では炭化ケイ素単結晶薄膜をVPE法で作製したが、本発明においてはMBE法、CVD法など別の方法で炭化ケイ素単結晶薄膜を作製してもよい。

【0020】

【発明の効果】上述した本発明の方法は、シリコンウェハなどの上に炭化ケイ素単結晶薄膜を形成した後に該薄膜を分離して熱処理することを特徴としており、従来法での問題点をすべて解決することができる。従って本方法では、従来法では不可能であった、高い電子放出能を有する電子放出源の供給を可能とし、安価で高性能の平面ディスプレイの実現に大きな貢献が期待される。また、本方法では、緻密配列したナノチューブ自立膜が製造できるので、高性能ガス分離膜の供給が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のカーボンナノチューブ膜の製造方法を示す模式的説明図である。

【図2】実施例2のカーボンナノチューブ膜の製造方法を示す模式的説明図である。

【図3】実施例3のカーボンナノチューブ膜の製造方法を示す模式的説明図である。

【図4】従来のカーボンナノチューブ膜の製造方法を示す模式的説明図である。

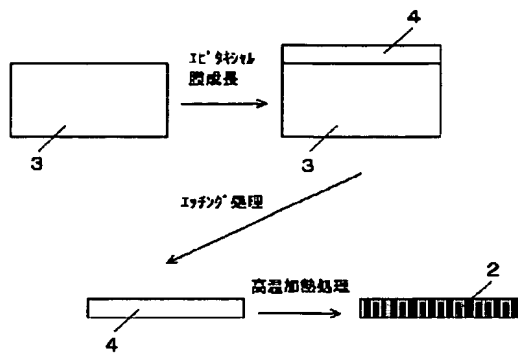
【符号の説明】

- 1 炭化ケイ素単結晶
- 2 カーボンナノチューブ膜
- 3 シリコンウェハ
- 4 炭化ケイ素単結晶薄膜
- 5 シリコン単結晶層
- 6 酸化シリコン層
- 7 レジスト

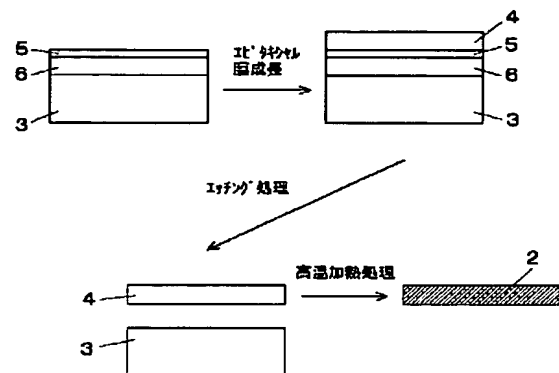
【図4】



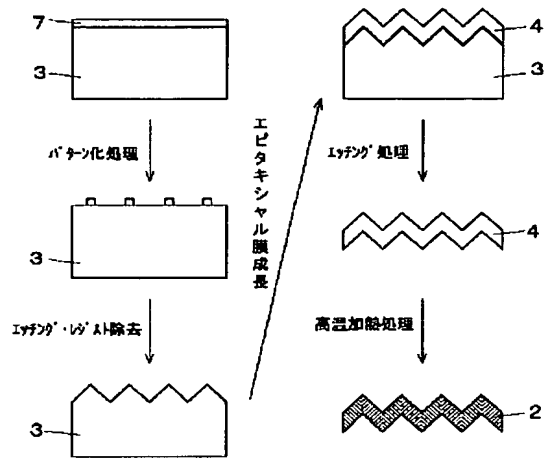
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.¹
C 3 0 B 33/02

識別記号

F I
C 3 0 B 33/02

テーマコード (参考)

(72)発明者 楠 美智子
愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号
財団法人ファインセラミックスセンター
内F ターム (参考) 4D006 GA41 MA03 MA31 MA40 MC05X
NA39 NA50 PC01
4G046 CA00 CB03 CC02
4G077 AA03 BA02 BA04 BE08 DA02
EE01 TK01